

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155118

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/22
C08F220/16
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-266869

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.2001

(72)Inventor : HARADA YUJI
WATANABE ATSUSHI
HATAKEYAMA JUN
KAWAI YOSHIO
SASAKO MASARU
ENDO MASATAKA
KISHIMURA SHINJI
OTANI MITSUTAKA
MIYAZAWA SATORU
TSUTSUMI KENTARO
MAEDA KAZUHIKO

(30)Priority

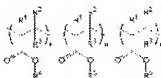
Priority number : 2000271205 Priority date : 07.09.2000 Priority country : JP

(54) POLYMER COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material which is sensitive to a high-energy ray being excellent in sensitivity for the wavelength of 200 nm or below, particularly 170 nm or below, besides in which transparency is remarkably improved by introduction of fluorine to the side chain of the ester as well as an resolving property is excellent.

SOLUTION: A polymer compound has a repeating unit represented by general formula (1), (R1 to R3 are each a hydrogen atom, a fluorine atom or a 1-20C straight-, branched-chain or a cyclic alkyl group or a fluorinated alkyl group and R1 to R3 in each unit may be same or different each other; R4 is a 1-20C fluorinated monovalent hydrocarbon group which contains at least one fluorine



(1)

atom; R5 and R6 are an acid-unstable group and an adhesive group, respectively; and $0 < k+m+n \leq 1$).

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2002-155118(P2002-155118A)
(43)【公開日】平成14年5月28日(2002. 5. 28)
(54)【発明の名称】高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法
(51)【国際特許分類第7版】

C08F220/22
220/16
G03F 7/004 501
7/039 601
H01L 21/027

【FI】

C08F220/22
220/16
G03F 7/004 501
7/039 601
H01L 21/30 502 R

【審査請求】未請求

【請求項の数】11

【出願形態】OL

【全頁数】22

- (21)【出願番号】特願2001-266869(P2001-266869)
(22)【出願日】平成13年9月4日(2001. 9. 4)
(31)【優先権主張番号】特願2000-271205(P2000-271205)
(32)【優先日】平成12年9月7日(2000. 9. 7)
(33)【優先権主張国】日本(JP)
(71)【出願人】

【識別番号】000002060

【氏名又は名称】信越化学工業株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71)【出願人】

【識別番号】000005821

【氏名又は名称】松下電器産業株式会社

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地

(71)【出願人】

【識別番号】000002200

【氏名又は名称】セントラル硝子株式会社

【住所又は居所】山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)【発明者】

【氏名】原田 裕次

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
新機能材料技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 淳

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
新機能材料技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】畠山 潤

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
新機能材料技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】河合 義夫

【住所又は居所】新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社
新機能材料技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】笹子 勝

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地

(72)【発明者】

【氏名】遠藤 政孝

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地

(72)【発明者】

【氏名】岸村 眞治

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地

(72)【発明者】

【氏名】大谷 充孝

【住所又は居所】埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研
究所内

(72)【発明者】

【氏名】宮澤 覚

【住所又は居所】埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研
究所内

(72)【発明者】

【氏名】堤 憲太郎

【住所又は居所】埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研
究所内

(72)【発明者】

【氏名】前田 一彦

【住所又は居所】東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内
(74)【代理人】

【識別番号】100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】小島 隆司（外1名）

【テーマコード(参考)】

2H025

4J100

【Fターム(参考)】

2H025 AA01 AA02 AB16 AC05 AD03 BE00 BG00 EA10 FA01 FA03 FA12 FA17

4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R BA11R BA20R BA31R BA40R BB17P BC02Q BC03Q

BC04Q BC07Q BC07R BC08Q BC09Q BC12Q BC22Q BC23Q BC26R BC52R BC60R BC65R

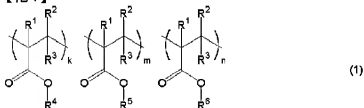
BC79R CA05 JA38

要約

(57)【要約】

【解決手段】下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、R¹~R³は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、各単位中のR¹~R³は互いに同一でも異なっているもよい。R⁴は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む、炭素数1~20のフッ素化された1価炭化水素基である。R⁵、R⁶はそれぞれ酸不安定基、密着性基であり、0<k+m+n≤1である。)

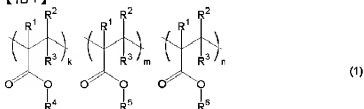
【効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、エステル側鎖へのフッ素の導入により透明性が著しく向上し、それと同時に優れた解像性を有する。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、各単位中の $R^1 \sim R^3$ は互いに同一でも異なってもよい。 R^4 は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む、炭素数1～20のフッ素化された1価炭化水素基である。 R^5 、 R^6 はそれぞれ酸不安定基、密着性基であり、 $0 < k + m + n \leq 1$ である。)

【請求項2】上記一般式(1)において、 $R^4 \sim R^6$ を含む単位のうち少なくとも一つが脂環式構造を有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】上記一般式(1)において、 R^5 が少なくとも一つの脂環式構造を有することを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

【請求項4】上記一般式(1)において、 R^1 がメチル基又はトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の高分子化合物。

【請求項5】上記一般式(1)において、 R^4 中のフッ素原子数が3～9個であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

【請求項6】請求項1乃至5のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】(A)請求項1乃至5のいずれか1項記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項8】更に塩基性化合物を含有する請求項7記載のレジスト材料。

【請求項9】更に溶解阻止剤を含有する請求項7又は8記載のレジスト材料。

【請求項10】(1)請求項6乃至9のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長110～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項11】前記高エネルギー線が F_2 エキシマレーザー、 Ar_2 エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項10記載のパターン形成方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト材料、特に微細加工技術に適した化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等

に記載)。また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらした、KrFエキシマレーザ用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を0.13 μ m以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系などの従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系樹脂やシクロオレフィン系などの脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

【0004】F₂(157nm)に関しては0.10 μ m以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126nm)などの真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

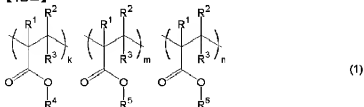
【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エステル側鎖中にフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル樹脂をベースポリマーとして用いることにより、高い透明性を確保したレジスト材料が得られること知見し、本発明に至ったものである。

【0007】即ち、本発明は下記の高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される繰返し単位を有する高分子化合物。

【化2】



(式中、R¹~R³は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、各単位中のR¹~R³は互いに同一でも異なってもよい。R⁴は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む、炭素数1~20のフッ素化された1価炭化水素基である。R⁵、R⁶はそれぞれ酸不安定基、密

着性基であり、 $0 < k + m + n \leq 1$ である。）

請求項2：上記一般式(1)において、 $R^4 \sim R^6$ を含む単位のうち少なくとも一つが脂環式構造を有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

請求項3：上記一般式(1)において、 R^5 が少なくとも一つの脂環式構造を有することを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

請求項4：上記一般式(1)において、 R^1 がメチル基又はトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の高分子化合物。

請求項5：上記一般式(1)において、 R^4 中のフッ素原子数が3～9個であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

請求項6：請求項1乃至5のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項7：(A)請求項1乃至5のいずれか1項記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項8：更に塩基性化合物を含有する請求項7記載のレジスト材料。

請求項9：更に溶解阻止剤を含有する請求項7又は8記載のレジスト材料。

請求項10：(1)請求項6乃至9のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長110～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

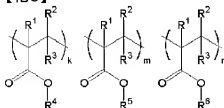
請求項11：前記高エネルギー線が F_2 エキシマレーザー、 Ar_2 エキシマレーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項10記載のパターン形成方法。

【0008】即ち、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーは F_2 レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうにネガ化の問題も解決できることがわかった。特に、本発明のように、エステル側鎖にフッ素を導入すると、157nm付近での透過率が著しく向上することが判明したものである。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明にかかわる高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し構造を有するものである。

【0010】

【化3】



(1)

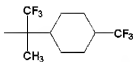
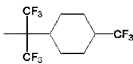
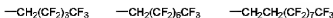
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、各単位中の $R^1 \sim R^3$ は互いに同一でも異なってもよい。 R^4 は少なくとも一つ以上のフッ素原子を含む、炭素数1～20のフッ素化された1価炭化水素基である。 R^5 、 R^6 はそれぞれ酸不安定基、密着性基であり、 $0 < k + m + n \leq 1$ である。)

【0011】 $R^1 \sim R^3$ において、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基などが例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。フッ素化されたアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、例えばトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基などが挙げられる。この場合、 R^1 としては、特にメチル基又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0012】式(1)において、 R^4 は、炭素数1～20のフッ素置換1価炭化水素基であり、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基(このアルキル基としては上記と同様のものが例示される)、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などの非置換の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した基が挙げられ、具体的には下記のを例示できる。

【0013】

【化4】



特に、 R^4 としては、 R^4 中のフッ素原子数が3～9個のものが好ましい。

【0014】次に、式(1)における酸不安定基について説明する。酸不安定基については種々選定されるが、特に下記式(2)～(4)で示される基等であることが好ましい。

【0015】

【化5】



(式中、 R^7 、 R^{10} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、 R^8 、 R^9 は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、一部の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{13}$ は、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 R^8 と R^9 、 R^8 と R^{10} 、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} 、 R^{12} と R^{13} はそれぞれ結合して環を形成し

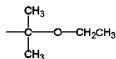
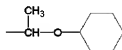
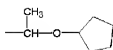
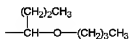
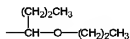
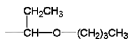
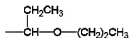
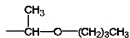
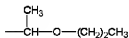
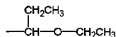
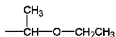
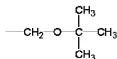
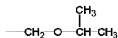
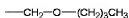
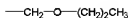
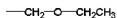
てもよい。 a は0～10の整数である。)

【0016】より好ましくは、以下の通りである。式(2)において、 R' は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基を示し、式(2)の具体例としては、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0017】式(3)において、 R^8 、 R^9 は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{10} は炭素数1～20、好ましくは1～10の酸素原子などのヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基などに置換されたものを挙げることができる。式(3)で示される置換基の具体例としては、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的に下記の基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0018】

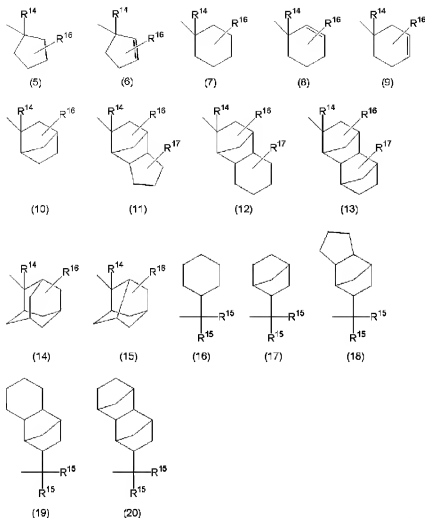
【化6】



【0019】式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す式(5)～(20)のものを具体的に挙げることができる。

【0020】

【化7】



【0021】ここで、 R^{14} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{15} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。

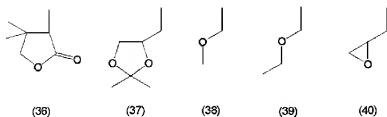
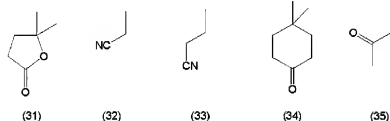
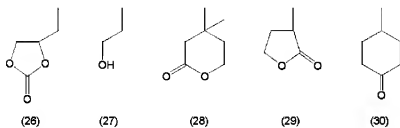
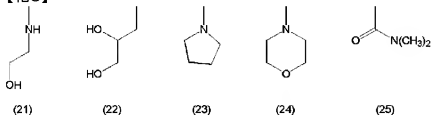
【0022】 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ (R はアルキル基、以下同じ)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ として含有又は介在することができる。 R^{16} 、 R^{17} としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、

ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メキシ基、メキシメキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0023】次に、式(1)における密着性基について説明する。密着性基については種々選定されるが、下記置換基(21)～(49)が挙げられる。

【0024】

【化8】

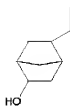


【0025】

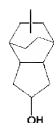
【化9】



(41)



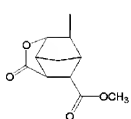
(42)



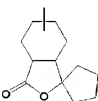
(43)



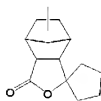
(44)



(45)



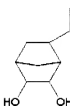
(46)



(47)



(48)



(49)

【0026】この場合、上記式(1)において、 $R^4 \sim R^6$ を含む単位(ユニット)のうち少なくとも一つが脂環式構造を有することが好ましく、特に R^5 が少なくとも一つの脂環式構造を有することが好ましい。

【0027】上記式(1)において、 $0 < k + m + n \leq 1$ であり、好ましくは $k + m + n = 1$ である。 k 、 m 、 n は好ましくはそれぞれ正数で、 k は0.05～0.7、より好ましくは0.1～0.6、 m は0.1～0.7、より好ましくは0.1～0.5、 n は0.01～0.5であることが好ましい。

【0028】この場合、本発明の高分子化合物は、他の単位を含んでもよく、この単位と k 、 m 、 n との合計を1とすることができる。

【0029】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが望ましい。

【0030】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1)の各単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。

【0031】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)などのアゾ系化合物、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid、*t*-ブチルパーオキシラウレートなどの過酸化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、過酸化水素或はこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤との組み合わせからなるレドックス、更にはこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた系等の無機系開始剤、又はジコハク酸パーオキシaid、ジグルタル酸パーオキシid、モノコハク酸パーオキシidのような二塩基酸化合物、アゾビスイソブチルアミン二塩基酸塩等の有機系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~1重量%が採用される。

【0032】また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は芳香族炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でも或いは2種類以上を混合しても使用できる。

【0033】更には、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。重合反応の反応温度は重合開始剤の種類或は溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0034】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0035】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができる。

【0036】なお、本発明の高分子化合物においては、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することができる。その際、混合できる高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0037】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は、公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有する。この場合、これらレジスト材料に、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻止剤を配合してもよい。

【0038】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-*n*-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-ブ

ロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類が挙げられる。

【0039】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセテート、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニック)酸メチルエステル、2 H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノナノール、1 H, 1 H-パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクタノール、2 H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6,

9-トリオキサデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメチシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサンジオンなどが挙げられる。

【0040】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0041】なお、有機溶剤の使用量は、適宜選定され得るが、通常、全ベース樹脂100重量部に対し300～10,000重量部、特に400～5,000重量部とすることができる。

【0042】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(50)のオニウム塩、式(51)のジアゾタン誘導体、式(52)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0043】

(R¹⁸)_nM⁺K⁻ (50) (但し、式中R¹⁸はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示し、M⁺はヨードニウム、スルホニウムを表し、K⁻は非求核性対向イオンを表し、nは2又は3である。)

【0044】R¹⁸のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0045】

【化10】

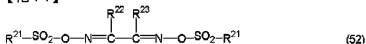


(但し、 R^{19} 、 R^{20} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0046】 R^{19} 、 R^{20} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0047】

【化11】



(但し、式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{22} 、 R^{23} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0048】 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{19} 、 R^{20} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{22} 、 R^{23} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0049】酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニ

ウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- O -(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- O -(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- O -(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- O -(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- O -(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- O -(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- O -(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- O -(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- O -(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O -(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビ

スーオー(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビスーオー(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビスーオー(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビスーオー(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イルスルホネート誘導体などが挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビスーオー(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビスーオー(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0050】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0051】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターン

プロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0052】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0053】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0054】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトリエチン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、

N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体(例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタリジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0055】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メキシアラニン等)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2、4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシシュロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリオパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0056】更に、下記一般式(53)及び(54)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0057】

【化12】



(式中、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{30} 、 R^{31} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1～20のアルキレン基、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{33} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{27} と R^{28} 、 R^{27} と R^{29} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{27} と R^{32} と R^{29} 、 R^{32} と R^{33} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 n 、 o 、 p はそれぞれ0～20の整数である。但し、 n 、 o 、 $p=0$ のとき、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{30} 、 R^{31} は水素原子を含まない。)

【0058】ここで、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{30} 、 R^{31} のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 n -ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0059】また、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{33} のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。更に、 R^{27} と R^{28} 、 R^{27} と R^{29} 、 R^{28} と R^{29} 、 R^{27} と R^{32} と R^{29} 、 R^{32} と R^{33} が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0060】 n 、 o 、 p はそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0061】上記式(53)、(54)の化合物として具体的には、トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-メキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含

窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-[(2-メトキシエトキシ)メチル]エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0062】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種類以上を組み合わせることができる、その配合量は前記ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると溶解度や感度が低下する場合がある。

【0063】次に、(E)成分の溶解阻止剤としては、酸的作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノール或いはカルボン酸誘導体の一部或いは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

【0064】分子量2,500以下のフェノール或いはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)~(4)と同様のものが挙げられる。

【0065】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス

(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-
(1''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-
(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(4'-
(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-
(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-
tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、
4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、
4, 4-ビス(4'-
(1''-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-
(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-
テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-
(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-
(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-
(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-
(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサカルボン酸-tert-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-tert-ブチルエステル、コール酸-tert-ブチルエステル、デオキシコール酸-tert-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-tert-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-tert-ブチルエステル、[1, 1'-ビシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-tert-ブチルエステル]等が挙げられる。

【0066】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0067】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0068】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシラン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくはフロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0069】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1～1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～200℃、10秒～10分間、好ましくは80～150℃、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にcaざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも120～254nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線、とりわけ波長110～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0070】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、エステル側鎖へのフッ素の導入により透明性が著しく向上し、それと同時に優れた解像性を有することがわかった。従って本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザーなどの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0071】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0072】[合成例1]メタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及び下記モノマー1の共重合(0.4/0.4/0.2)

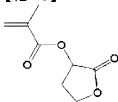
1Lのフラスコ中にメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を6.2g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を9.2g及び下記モノマー1を4.6g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.36g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0073】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた15.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,100であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(2, 2,

2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、モノマー1の含有比が0.40:0.33:0.27であることがわかった。

【0074】

【化13】



Monomer 1

【0075】[合成例2]メタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー1の共重合(0.4/0.3/0.3) 1Lのフラスコ中にメタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)を8.3g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を8.7g及びモノマー1を3.0g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.4g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0076】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、モノマー1の含有比が0.41:0.20:0.39であることがわかった。

【0077】[合成例3]メタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)及びモノマー1の共重合(0.4/0.4/0.2)

1Lのフラスコ中にメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を7.7g、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)を8.4g及びモノマー1を3.9g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.8g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0078】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.9gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が11,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)、モノマー1の含有比が0.41:0.35:0.24であることがわかった。

【0079】[合成例4]メタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)及びモノマー1の共重合(0.4/0.3/0.

3)

1Lのフラスコ中にメタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)を9.5g、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)を5.5g及びモノマー1を5.0g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.6g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0080】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が12,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)、モノマー1の含有比が0.40:0.25:0.35であることがわかった。

【0081】[合成例5] α-トリフルオロメチルアクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー1の共重合(0.4/0.4/0.2) 1Lのフラスコ中にα-トリフルオロメチルアクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を16.0g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を12.7g及びモノマー1を3.1g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.07g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0082】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,500であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のα-トリフルオロメチルアクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、モノマー1の含有比が0.37:0.38:0.25であることがわかった。

【0083】[合成例6]メタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びメタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)の共重合(0.4/0.4/0.2)

1Lのフラスコ中にメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を7.0g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を10.3g及びメタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)を2.7g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.24g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0084】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.5gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が10,500であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.6の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、メタクリル酸(2-

ヒドロキシエチル)の含有比が0.41:0.38:0.21であることがわかった。

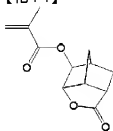
【0085】[合成例7]メタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及び下記モノマー2の共重合(0.4/0.4/0.2)

1Lのフラスコ中にメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を6.4g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を9.4g及び下記モノマー2を4.2g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.13g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0086】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.9gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,700であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、モノマー2の含有比が0.45:0.35:0.20であることがわかった。

【0087】

【化14】



Monomer 2

【0088】[比較合成例1]メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー1の共重合(0.5/0.5)

1Lのフラスコ中にメタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を12.8g、モノマー1を7.2g投入し、それらをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤LPOを1.5g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0089】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が11,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの測定により、ポリマー中のメタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、モノマー1の含有比が0.49:0.51であることがわかった。

【0090】[評価例]

ポリマー透過率測定得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF₂基板にスピコーティングし、ホットプレートを用いて10

0℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0091】

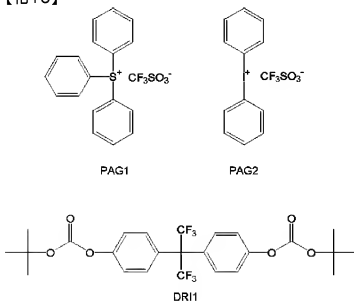
【表1】

ポリマー	透過率 (%) 248nm	透過率 (%) 193nm	透過率 (%) 157nm
合成例1ポリマー	92	85	32
合成例2ポリマー	92	86	36
合成例3ポリマー	92	84	36
合成例4ポリマー	93	86	26
合成例5ポリマー	97	92	46
合成例6ポリマー	93	88	39
合成例7ポリマー	91	85	36
比較合成例1ポリマー	85	75	8

【0092】レジスト調製例次に、上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製し、得られたレジスト液をシリコンウェハーにDUV-30(BrewerScience社製)を80nmの膜厚で製膜した基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これをF₂エキシマレーザー(VUVES-4500 リソテックジャパン社製)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、膜厚を測定し、残膜特性から膜厚が0になる感度(Eth)、γ値を求めた。実施例4と比較例1の感度曲線の比較を図1と図2に示す。

【0093】

【化15】



【0094】

【表2】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/ cm ²)	γ 値
実施例 1	合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	30
実施例 2	合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	30
実施例 3	合成例 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	19	25
実施例 4	合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	10	40
実施例 5	合成例 5 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	15	20
実施例 6	合成例 6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	42
実施例 7	合成例 7 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	25	33
実施例 8	合成例 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	14	30
実施例 9	合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DR11 (20)	PGMEA (1,000)	16	32
比較例 1	比較 合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	20	7

PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート【0095】表1及び2、図1及び2の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂エキシマレーザ（157nm）付近の波長における十分な透明性と、コントラストと感度を満たしていることがわかった。

図の説明

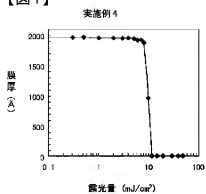
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4のレジスト材料の露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図2】比較例1のレジスト材料の露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

図面

【図1】



【図2】

